

# Über den Begriff der Nichtumkehrbarkeit in der Thermodynamik

Hausen, Helmuth

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 38, 1986,  
S.193-198



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

## **Über den Begriff der Nichtumkehrbarkeit in der Thermodynamik**

Von **Helmuth Hausen**, Bad Soden

### **Zusammenfassung**

Es ist in der Thermodynamik üblich geworden, eine im folgenden erörterte Erkenntnis über die Nichtumkehrbarkeit von Zustandsänderungen eine „Definition“ zu nennen. Diese Erkenntnis wurde zunächst aus der Erfahrung gewonnen. Zusätzlich hierzu wird bewiesen, daß sie zugleich eine Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik darstellt. Daher entspricht das Wort „Definition“ nicht dem wahren Sachverhalt.

### **Die üblichen Definitionen der Nichtumkehrbarkeit**

Die alte Definition der Umkehrbarkeit und Nichtumkehrbarkeit lautet: Umkehrbar ist ein Vorgang, wenn er, von infinitesimal kleinen Abweichungen abgesehen, eine Reihe ständig aufeinander folgender Gleichgewichtszustände durchläuft. Sind aber die Abweichungen von den Gleichgewichtszuständen endlich, dann ist der Vorgang nicht umkehrbar oder irreversibel [1].

Offenbar knüpft diese Definition an rein mechanische Überlegungen an, bei denen bereits der Begriff des Gleichgewichts erörtert und gezeigt wurde, wie kleinere oder größere Störungen des Gleichgewichts den jeweiligen Prozeßablauf beeinflussen. Als Beispiele hierfür werden in den Lehrbüchern der Thermodynamik vorwiegend folgende Vorgänge behandelt:

1. Das Verhalten eines Gases in einem Zylinder mit oben abschließendem beweglichen Kolben, wenn man die Belastung dieses Kolbens stetig verändert.
2. Die Störung der Gleichgewichtslage einer Waage, wenn auf eine der Waagschalen ein kleines Zusatzgewicht aufgelegt wird.

Auch auf das Pendel und den Wurf nach oben und deren von selbst eintretende Umkehrung wird kurz hingewiesen.

Die Folgerungen aus diesen und anderen rein mechanischen Betrachtungen stehen in voller Übereinstimmung mit der obigen Definition der Umkehrbarkeit und Nichtumkehrbarkeit.

Demgegenüber hat sich immer mehr eine andere „Definition“ der Nichtumkehrbarkeit durchgesetzt, die wie folgt ausgedrückt werden kann. Nicht umkehrbar ist ein Vorgang, der nicht nur auf dem zunächst durchlaufenen Weg, sondern auch auf einem beliebigen anderen Weg nicht mehr rückgängig gemacht werden kann, ohne daß in

anderen, am ursprünglichen Vorgang nicht beteiligten Körpern bleibende Änderungen zurückbleiben.

Die Verwendung dieser „Definition“ ist dem Verfasser zum ersten Mal im Jahre 1933 aufgefallen, als Max Planck [2] und [3] den Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik in neuartiger Weise aus dem Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile 2. Art ableitete und dabei die genannte Definition an die Spitze stellte. Seitdem ist offensichtlich diese „Definition“ überwiegend in Gebrauch geblieben, wie dem Verfasser durch Hinweise von zwei ihm nahestehenden Seiten klar geworden ist und er auch aus der 5. Auflage des Buches von H. D. Baehr über Thermodynamik [4] S. 30 entnehmen konnte.

Schon 1933 kamen dem Verfasser Bedenken, ob der genannte Satz im strengen Sinne wirklich als eine „Definition“ aufgefaßt werden kann. Denn er erkannte, daß es sich um eine Erfahrungstatsache und zugleich um eine Folgerung aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik handelt. Er fühlte sich verpflichtet, Max Planck auf diese Bedenken hinzuweisen, wollte jedoch damals aus Hochachtung vor der großen Persönlichkeit von Planck seine eigenen Gedanken nicht veröffentlichen.

Die Feststellung jedoch, daß auch jetzt noch nach über 50 Jahren an der Ansicht festgehalten wird, daß der genannte Satz als eine „Definition“ aufgefaßt werden kann, veranlaßte den Verfasser, hierzu Stellung zu nehmen. Zur Klarstellung hielt er es für notwendig zu zeigen, daß der Inhalt dieses Satzes tatsächlich nicht nur eine Erfahrungstatsache ist, sondern auch aus dem zweiten Hauptsatz folgt.

Zum Nachweis, daß der fragliche Satz auf Erfahrung beruht, hat Planck eine Reihe von nicht umkehrbaren Vorgängen eingehend geprüft. Einige dieser Vorgänge sind in seinem Buch über Thermodynamik [3], z. B. in der 6. und 8. Auflage § 109 bis 111 aufgeführt. Zum Schluß von § 109 schreibt Planck: „Dieser Satz ist nicht a priori beweisbar, er stellt auch keine Definition vor, sondern er enthält eine bestimmte, in jedem Einzelfall zu präzisierende Behauptung, welche durch Tatsachen geprüft werden kann.“ Trotzdem hat er diesen Erfahrungssatz in § 112 zu einer Definition benutzt.

Soweit Planck die in § 109 bis 111 genannten Fälle der Nichtumkehrbarkeit genau geprüft hat, konnte er eindeutig feststellen, daß keiner der betrachteten Vorgänge vollständig rückgängig gemacht werden kann, ohne daß in anderen Körpern Veränderungen zurückbleiben. Überdies weist Planck darauf hin, daß die Prüfung anderer Fälle der Nichtumkehrbarkeit zu dem gleichen Ergebnis führt. Somit ist der fragliche Satz über die Nichtumkehrbarkeit durch die Erfahrung begründet.

### **Beweis dafür, daß die überwiegend benutzte „Definition“ der Nichtumkehrbarkeit eine Folgerung aus dem 2. Hauptsatz ist**

Leider kann sich der Verfasser nicht mehr daran erinnern, wo er im Jahre 1933 den Beweis für den Zusammenhang mit dem 2. Hauptsatz gefunden hat, und auch nicht mehr daran, wie dieser Beweis lautete. Indessen kann ein solcher Beweis wie nachstehend geführt werden.

Um den später folgenden allgemeinen Beweis leichter verstehen zu können, soll der Gang der Beweisführung zunächst an einem Beispiel erörtert werden. Dies hat zugleich den Vorteil, daß man erkennen kann, wie man sich die verschiedenen möglichen Wege der Rückführung eines irreversiblen Prozesses etwa vorzustellen hat.

Es soll die nicht umkehrbar verlaufende adiabate Entspannung eines Gases oder sonstigen Arbeitsmittels von einem höheren Druck  $p_1$  auf einen niedrigeren Druck  $p_2$  betrachtet werden. Hierbei wird mechanische Arbeit geleistet, aber entsprechend der adiabaten Bedingung dem Arbeitsmittel keinerlei Wärme zugeführt oder entzogen. Da unter dieser Voraussetzung die Irreversibilität nach dem 2. Hauptsatz zu einer Vermehrung der Entropie führt, wird dieser Vorgang im  $T, S$ -Diagramm durch die in Bild 1 gezeigte Linie zwischen den Punkten 1 und 2 dargestellt. Diese Linie entfernt sich mit sinkendem Druck von der senkrechten Isentrope  $S = S_1 = \text{const}$  immer mehr nach rechts.

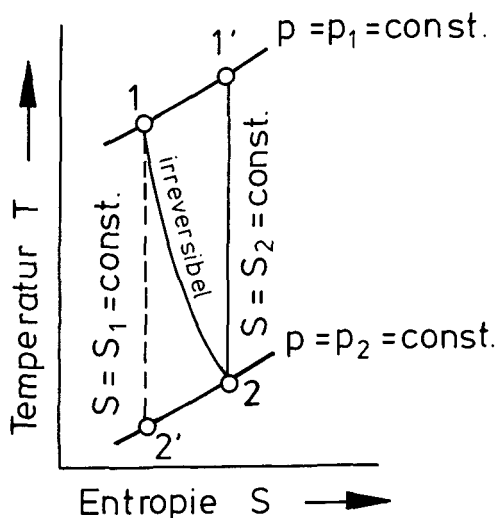


Bild 1:

*Umkehr einer irreversiblen adiabaten Entspannung durch reversible Prozesse.*

Es soll versucht werden, das betrachtete Gas oder Körpersystem, kurz Arbeitsmittel genannt, auf umkehrbarem Wege in den Anfangszustand zurückzuführen. Daß auch der Rückführungsprozeß in Wirklichkeit nicht umkehrbar verlaufen kann, braucht nicht gesondert betrachtet zu werden. Denn diese Nichtumkehrbarkeit hat eine zusätzliche Zunahme der Entropie zur Folge, die ebenfalls rückgängig gemacht werden muß und daher nur zu einer zusätzlichen Erhöhung der am Ende in der Umgebung verbleibenden Änderung führen kann.

Um diesen in Bild 1 dargestellten Vorgang auf einem reversiblen Weg rückgängig zu machen, bieten sich vor allem folgende Möglichkeiten an.

Man kann z. B. das Arbeitsmittel zunächst umkehrbar adiabat bei  $S = S_2 = \text{const}$  verdichten, bis im Punkt 1' der Anfangsdruck  $p_1$  wieder erreicht ist. Die Temperatur  $T_{1'}$  im Zustand 1 ist aber höher als die Temperatur  $T_1$  im Anfangszustand 1. Zur vollen Rückführung in den Anfangszustand muß daher dem Körper oder System von Körpern Wärme entzogen und an die Umgebung abgeführt werden.

Ein anderer Weg besteht darin, dem Arbeitsmittel schon von der ursprünglichen Endtemperatur  $T_2$  aus bei konstantem Druck  $p_2$  soviel Wärme zu entziehen und auf einen Körper der Umgebung zu übertragen, bis der Punkt 2' auf der Isentropen  $S = S_1$  erreicht wird. Eine nachfolgende umkehrbare adiabate Verdichtung führt dann unmittelbar zum Ausgangspunkt 1 zurück.

Eine weitere Möglichkeit der umkehrbaren Rückführung bestünde darin, während eines solchen Vorgangs bei verschiedenen Temperaturen oder sogar während einer stetigen Folge von Temperaturänderungen Wärme abzuführen. Bei einem System von mehreren Körpern könnte man den Vorgang der Rückführung noch weiter dadurch variieren, daß die beteiligten Körper unter sich Wärme austauschen, was grundsätzlich ebenfalls umkehrbar möglich ist.

Die Erörterung dieses Beispiels, wobei der Entropiebegriff und das Prinzip der Vermehrung der Entropie benutzt worden sind, zeigt eindeutig, daß der betrachtete irreversible Vorgang nach dem 2. Hauptsatz nicht rückgängig gemacht werden kann, ohne daß in Körpern der Umgebung bleibende Veränderungen zurückbleiben. Denn in allen betrachteten Fällen mußte Wärme an die Umgebung abgeführt werden.

Entsprechende Überlegungen kann man auch für andere nicht umkehrbare Vorgänge anstellen, z. B. für die nicht umkehrbare adiabate Kompression, auch für nicht adiabate Prozesse sowie für die Wärmeübertragung von einem Körper höherer Temperatur auf einen Körper tieferer Temperatur.

### **Beweis der Allgemeingültigkeit des Satzes über die Nichtumkehrbarkeit**

Betrachtet werde ein adiabates System von beliebig vielen Körpern, das bekanntlich dadurch definiert ist, daß durch die Grenzen dieses Systems keinerlei Wärme hindurchtreten kann. In diesem System findet eine beliebige Zustandsänderung statt. Verläuft sie umkehrbar, muß nach dem 2. Hauptsatz die Entropie des Systems konstant bleiben; verläuft sie nicht umkehrbar, dann muß seine Entropie zunehmen. Hat nun eine nicht umkehrbare Zustandsänderung in dem adiabaten System stattgefunden, dann muß am Ende dieser Zustandsänderung die Entropie des Systems größer sein als im Anfangszustand. Es soll nun versucht werden, diesen Vorgang auf einem beliebigen Wege rückgängig zu machen und sich dadurch dem Anfangszustand wieder zu nähern. Da aber nach dem 2. Hauptsatz die Entropie des adiabaten Systems nicht abnehmen oder nur zunehmen kann, muß auf dem Rückweg die Entropie stets mindestens ebenso groß bleiben wie im Endzustand der ursprünglichen irreversiblen Zustandsänderung. Damit bleibt unabhängig davon, welchen Weg man zur Rückführung einschlägt, die Entropie immer größer als im Anfangszustand. Es kann daher der Anfangszustand nicht wieder erreicht werden ohne Mitwirkung der Umgebung, in den meisten Fällen

dadurch, daß das System Wärme an die Umgebung abgibt. Deshalb muß in der Umgebung eine bleibende Änderung zurückbleiben.

Es läßt sich leicht zeigen, daß dasselbe auch gilt, wenn dem betrachteten System während des ursprünglichen nicht umkehrbaren Prozesses Wärme zugeführt oder entzogen wird. Ein nicht adiabates System kann man grundsätzlich in ein adiabates System verwandeln, indem man den Körper der Umgebung, der die übergehende Wärme abgibt oder aufnimmt, mit dem ursprünglichen System vereinigt. Es entsteht so ein erweitertes adiabates System. Für dieses gilt unverändert die Beweisführung, wie sie oben für Systeme durchgeführt worden ist, die sich von vornherein adiabat verhalten.

Hiernach wird der eingangs erwähnte Erfahrungssatz über die nicht umkehrbaren Zustandsänderungen durch den 2. Hauptsatz nicht nur bestätigt, sondern auch als allgemein gültig bewiesen. Denn ohne den 2. Hauptsatz könnte der Erfahrungssatz, der auf der Untersuchung einzelner Fälle beruht, in seiner Gültigkeit nur dadurch erhärtet werden, daß man weitere entsprechende Fälle betrachtet. Das Ergebnis der obigen Beweisführung entspricht überdies der Tatsache, daß die Folgerungen aus dem 2. Hauptsatz stets mit Erkenntnissen übereinstimmen, die auf anderem Wege oder nach anderen physikalischen Gesetzen gewonnen worden sind.

Ähnlich, wenn nicht vielleicht ebenso dürfte der im Jahre 1933 bekannte Beweis ausgesehen haben.

### **Schlußfolgerungen**

Nach diesen Überlegungen ist der Verfasser der Ansicht, daß man mit der „Definition“ der Irreversibilität, wie sie heute überwiegend benutzt wird, vorsichtig umgehen sollte. Man sollte sich der Tatsache bewußt sein, daß es sich um eine Erfahrungstatsache und vor allem auch um eine Folgerung aus dem 2. Hauptsatz handelt. Es mag zwar gelegentlich ohne Nachteil sein, in diesem Zusammenhang von einer „Definition“ zu sprechen, solange man diese nicht an den Beginn einer Ableitung des 2. Hauptsatzes stellt und damit einen Teil dessen vorwegnimmt, was man beweisen will, vgl. [2] § 1 und 3 und [3] § 112 und 119. Jedenfalls verzichtet man mit dieser „Definition“ auf volle Klarheit. Besser wäre es dann zu sagen: Nach der Erfahrung und nach dem 2. Hauptsatz kann man die Irreversibilität wie folgt definieren usw. Aber volle Klarheit kann man nur dadurch erreichen, daß man ausdrücklich darauf hinweist, daß es sich in strengem Sinne nicht um eine „Definition“, sondern um eine Erfahrungstatsache und zugleich um eine Folgerung aus dem 2. Hauptsatz handelt.

Diese Überlegungen sind vor allem dann bedeutsam, wenn man sich um eine strenge logische Darstellung der Thermodynamik bemüht. Es wird kaum zu vermeiden sein, daß derjenige, der den fraglichen Satz unter der Benennung „Definition“ zum ersten Mal hört oder liest, den falschen Eindruck gewinnt, als sei sein Erkenntnisinhalt durch Definition gewonnen worden. Man kann dies nur vermeiden, wenn man schon vorher hervorhebt, daß der genannte Satz aus der Erfahrung und auch aus dem 2. Hauptsatz, nicht aber durch Definition gewonnen worden ist. Man bietet doch dem Anfänger und auch dem, der tiefer in die Materie eindringen will, weit mehr, wenn man klar sagt, daß

es sich um eine wichtige thermodynamische Erkenntnis handelt, als wenn man lediglich von einer Definition spricht.

Trotz dieses Tatbestandes wird man gegen diese Überlegung vermutlich folgenden Einwand erheben. Man kann den Inhalt des genannten Satzes als ein Kennzeichen für das Verhalten nicht umkehrbarer Vorgänge ansehen und dieses Kennzeichen einer Definition zu Grunde legen, um die nicht umkehrbaren Vorgänge von dem umkehrbaren zu unterscheiden. Dies entspräche dem üblichen Gebrauch des Wortes „Definition“ und sei deshalb nicht falsch. Diese Formulierung gefällt vermutlich vielen schon deshalb, weil sie etwas Geheimnisvolles an sich hat. Es wird jedoch höchst selten jemand diese „Definition“ zur Unterscheidung benutzt haben, weil die Thermodynamik hierfür ein einfacheres und klareres Kennzeichen im Verhalten der Entropie besitzt.

### Literatur

- [1] siehe z. B. PLANCK, Max: Vorlesungen über Thermodynamik, 6. u. 8. Aufl. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter 1921 und 1928, S. 83, § 113.
- [2] PLANCK, M.: Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, Sitzungsberichte der Preuß. Akademie der Wissenschaften 1926, S. 453.
- [3] PLANCK, M.: Vorlesungen über Thermodynamik, 6. u. 8. Aufl. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter 1927, § 112, S. 83 und § 119, S. 89. Die genannte Definition findet sich auch schon in den älteren Auflagen seines Buches über Thermodynamik.
- [4] BAEHR, H. D.: Thermodynamik, 5. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag 1981, S. 30.